

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01033087
PUBLICATION DATE : 02-02-89

APPLICATION DATE : 28-07-87
APPLICATION NUMBER : 62187987

APPLICANT : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD;

INVENTOR : ONISHI YASUSHI;

INT.CL. : C04B 41/81 C04B 35/00 H01B 12/00

TITLE : SUPERCONDUCTING CERAMICS HAVING SUPERIOR WATER RESISTANCE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain superconducting ceramics having considerably improved water resistance by adhering a water resistance coating film to the surface of a superconducting ceramic sintered body having a rhombic phase stable at low temp. and a specified compsn.

CONSTITUTION: Powdery starting material having a rhombic phase stable at low temp. and a compsn. represented by a formula $MBa_2Cu_3O_{7-x}$ (where M is Y or La and $x=0-0.25$) is press-sintered at 550-600°C under 200-2000kg/cm² pressure in an atmosphere contg. ≥ 20 vol.% O₂. A thermosetting or thermoplastic resin such as epoxy resin, acrylic resin or urethane resin is adhered to the surface of the resulting sintered body by dipping, spraying or other method. The surface of the sintered body is isolated from moisture in the air and water in various service atmospheres, the resistance to the elution of the sintered body and the deterioration of the characteristics due to water are considerably improved and superconducting ceramics having superior water resistance is obtd.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-33087

⑬ Int.Cl.⁴

C 04 B 41/81
35/00
H 01 B 12/00

識別記号

Z A A
Z A A
Z A A

庁内整理番号

Z-7412-4G
7412-4G
7227-5E

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 耐水性のすぐれた超電導セラミックス

⑯ 特 願 昭62-187987

⑰ 出 願 昭62(1987)7月28日

⑱ 発 明 者 菊 井 文 秋 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑲ 発 明 者 景 山 恵 介 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑳ 発 明 者 大 西 康 司 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

㉑ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目22番地

㉒ 代 理 人 弁理士 押田 良久

明 細 書

1. 発明の名称

耐水性のすぐれた超電導セラミックス

2. 特許請求の範囲

1

斜方晶組織からなる $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 組成(但し、 $\text{M}=\text{Y}, \text{La}$)の焼結体表面に、耐水性被膜を被着したことを特徴とする耐水性のすぐれた超電導セラミックス。

3. 発明の詳細な説明

利用産業分野

この発明は、マイスナー効果を呈する $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ 系あるいは $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ 系超電導セラミックスに係り、得られた焼結体全体が超電導性を有する低温安定相からなり、かつ耐水性のすぐれた超電導セラミックスに関する。

背景技術

従来、超電導材料としては Nb-Ti 、 Nb-Sn 、 Nb_3Sn 等の合金系、あるいは金属間化合物材料が知られている。

前記超電導材料は、電気抵抗が零になる臨界温度(T_c)がせいぜい30kでマイスナー効果を示すものであった。

しかし、最近、臨界温度(T_c)が90k付近でマイスナー効果を示す、高温超電導材料として、 $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ 系あるいは $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ 系超電導セラミックスが提案され、多くの研究調査が行われるようになった。

前記 $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ 系超電導セラミックス、例えば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ セラミックス($x=0\sim 0.25$)は550℃～600℃付近で相転移が行われ、この場合、高温相の正方晶組織では超電導相を示さず、低温安定相の斜方晶組織が超電導相を示すことが知られている。

一方、かかる超電導セラミックスの焼成に関し、従来の粉末冶金法による焼結法では、950℃付近で焼結し、その後冷却する方法が取られていた。

この焼結に際し、正方晶組織の高温相から斜方晶組織の低温安定相への変態の際に酸素の吸収が行われる。

ところが、変態時の供給酸素が不足した場合、低温においても、正方晶組織が準安定相として存在し、特に、緻密な焼結体においては内部まで酸素を供給することができず、得られた焼結体の全体を超電導相の斜方晶組織に変態させることは困難であった。

そこで、粒度 $3\mu\text{m}$ 以下の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 組成で、かつ低温安定相からなる原料粉末を O_2 20% 以上含有の雰囲気中で特定圧力、温度条件にて加圧焼結することにより、焼結体全体が斜方晶組織からなる超電導セラミックスが得られることを知見した。

しかし、前記超電導セラミックスは空気中に放置すると、空気中の水分と前記セラミックス組成中の BaO が反応して溶出し、前記セラミックスの特性劣下と共に崩壊する問題があった。

発明の目的

3

この発明においては、下記の各種製造方法で得られた焼結体を用いる。

斜方晶の低温安定相からなる $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 組成(但し、 $\text{M}=\text{Y}, \text{La}$ 、 $x=0\sim0.25$)の原料粉末を O_2 20vol% 以上含有の雰囲気中で、 $550^\circ\text{C}\sim600^\circ\text{C}$ で圧力 $200\text{kg}/\text{cm}^2\sim2000\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件にて加圧焼結して得られた焼結体、

あるいは斜方晶の低温安定相と正方晶の高温不安定相との混合組織からなる $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 組成($\text{M}=\text{Y}, \text{La}$ 、 $x=0\sim0.25$)の原料粉末を特定気圧の O_2 100vol% 雰囲気中で加熱して、原料粉末をすべて正方晶の高温不安定組織に変化させた後、100vol% O_2 雰囲気中で斜方晶の安定生成領域温度の $550^\circ\text{C}\sim600^\circ\text{C}$ にて加圧焼結して得られた焼結体、

または前記組織からなる同一組成の原料粉末を特定気圧の O_2 20vol% 以上の雰囲気中で $600^\circ\text{C}\sim1050^\circ\text{C}$ で加圧焼結後、炉冷して得られた焼結体、

5

この発明は、超電導セラミックスの耐水性を大幅に向上させることを目的とし、焼結体の全体が超電導相の斜方晶組織からなり耐水性のすぐれた $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ 系あるいは $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ 系超電導セラミックスを目的としている。

発明の概要

発明者は前記従来の問題点を解決するために種々検討した結果、斜方晶の低温安定相からなる超電導セラミックス焼結体表面に、耐水性樹脂、あるいは金属被膜等を被着形成することにより、 $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 組成(但し、 $\text{M}=\text{Y}, \text{La}$ 、 $x=0\sim0.25$)の前記焼結体の耐水性が改善されることを知見した。

すなわち、この発明は斜方晶組織からなる $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 組成(但し、 $\text{M}=\text{Y}, \text{La}$)の焼結体表面に、耐水性被膜を被着したことを特徴とする耐水性のすぐれた超電導セラミックスである。

発明の構成

4

前記の各種製造方法で得られた焼結体に、浸漬法、スプレー法あるいは塗布法によって、エポキシ系、アクリル系、ウレタン系、シリコン系、弗素系等の熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂を、焼結体表面に被着形成する。

あるいは、 Cu 、 Ni 、 Fe 、 Cr 等の耐水性金属または合金を、スパッター法、イオンプレーティング法、真空蒸着法等の気相成膜法にて薄膜を被着形成することにより、前記超電導セラミックス表面は、大気中の水分や種々の使用雰囲気での水との接触が遮断され、水分による焼結体の溶出及び特性の劣化が大幅に改善される。

実施例

純度99.9%以上の粒度 $2\mu\text{m}$ 以下の BaCO_3 、 Y_2O_3 、 CuO 粉末を、組成比2:1:3のモル比に配合して、アルコールを収容したボールミル中で、6時間混合した後、乾燥させた。

さらに、径100mm×長さ4m、傾斜角25°の傾斜型回転炉を用い、炉の上方より下方へ、前記配合原料粉末を落下させつつ、100vol% O_2 雰囲気中

6

で、前記回転炉を回転させながら、930℃、20時間の仮焼を行なった。

その後、600℃まで冷却速度100℃/Hrにて冷却し、さらに、580℃に10時間保持した後、室温まで炉冷して、仮焼粉を得た。

前記仮焼粉をX線回析法にて結晶構造を調査した結果、斜方晶からなる低温安定相組織であった。

前記仮焼粉を乾式にて、平均粒度1.5μmに微粉砕した。

微粉碎粉を、寸法径15mmφ、高さ10mm寸法、材質SiCからなるダイスに装入し、100vol% O₂雰囲気中で、590℃まで100℃/Hrの条件にて加熱後、590℃で圧力500kg/cm²にて10時間保持して、加圧焼結を行った。

その後、炉冷して、寸法径15mmφ、高さ6mmの焼結体を得た。

前記焼結体を第1表に示す塗布条件にて、シリコン系樹脂(商品名、コリコーンMS1700、米国コリコーン社製)、エナメル樹脂を塗布し、また樹脂塗

布なしとなした各被覆条件にて試験片を作製した。

耐候性加速試験として、10時間、60℃の水中に浸漬する試験を施し、表面の変色状況、特性変化を調べ、その結果を第2表に示す。

第1表

試験片	被覆条件
本発明1	スプレーにて約10μm厚みに被着した後、大気中で80℃、2時間の熱硬化処理
本発明2	浸漬法にて約50μm厚みに被着した後、自然乾燥
比較例	塗布なし

以下余白

第2表

試験片	表面の変色状況	特性
本発明1	変化なし	T _c の温度幅<1°k 初期特性通り
本発明2	変化なし	T _c の温度幅<1°k 初期特性通り
比較例	Ba(OH) ₂ の白沈が生じ、極めて脆い	白沈部分は超電導を示さない

出願人 住友特殊金属株式会社

代理人 押 田 良 久

